

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—144304

⑬ Int. Cl.³
A 01 N 57/00
25/28

識別記号

庁内整理番号
7311—4H
7442—4H

⑭ 公開 昭和58年(1983) 8月27日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ 有機リン系殺虫組成物

⑯ 発明者 新庄五朗

豊中市中桜塚5丁目24番34号

⑰ 特 願 昭57—26502

⑰ 発明者 辻孝三

⑱ 出 願 昭57(1982) 2月19日

高槻市深沢本町12番34号

⑲ 発明者 麩山浩

⑳ 出 願 人 住友化学工業株式会社

豊中市曾根東町2丁目11番8—
203号

大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 代理人 弁理士 木村勝哉

明 細 書

1. 発明の名称

有機リン系殺虫組成物

2. 特許請求の範囲

有機リン系殺虫剤をポリウレタン系被膜によりマイクロカプセル化することによって得られる有機リン系殺虫組成物

3. 発明の詳細な説明

本発明は、有機リン系殺虫剤をポリウレタン系被膜を用いてマイクロカプセル化することによって得られる優れた効力を発揮し得る新規な有機リン系殺虫組成物である。

一般にマイクロカプセルは物質の見かけの物性を変える可能性を有しており、たとえば液体をマイクロカプセル化することによって、その本質的な性質を変えずに固体として取り扱うことを可能にしたり、揮発性の物質や不安定な物質をマイクロカプセル化することによって安定化することができるので、医薬品、農薬、化粧品、印刷等種々の産業分野に利用されつつある。

その中でも最近注目を集めているものの一つとして農薬含有マイクロカプセルがあり、たとえばパラチオンのポリアミド—ポリ尿素系被膜によるマイクロカプセル化(特開昭48—4643号公報)が知られているが、この分野のマイクロカプセル化技術は現在開発の途上にあり、完成化されたものは少ない。

本発明者らは、有機リン系殺虫剤のより経済的な使用方法を見出すことが望ましいものと考え、より少量で高い殺虫^性効力の付与を目的としてマイクロカプセル化技術を用いた製剤研究を鋭意行ってきた。その結果、有機リン系殺虫剤をマイクロカプセルの内部物質とし、膜物質としてポリウレタン系被膜を用いた場合、上記の目的にかなり高い殺虫効力を発揮する殺虫組成物が得られることを見出し、環境衛生用ならびに農園芸用として安価に提供できることを確認するに至った。

カプセル化の方法は、たとえば二個以上OH基を有する多価アルコールおよび懸濁分散剤と

しての水溶性高分子を含む水溶液中に多官能性イソシアネートと有機リン系殺虫剤とを含む疎水性溶液を微小滴の状態で懸濁させた後、疎水性溶液と水溶液との界面で多官能性イソシアネートと多価アルコールとの重合反応を起こさせるものである。なお、カプセル化反応完了後は得られたカプセル分散液をそのまま所定の原体濃度になるように純水で希釈し、必要ならば分散安定剤を添加して安定なスラリー型製剤とする。二個以上のOH基を有する多価アルコールとしては、一般にエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサングリコール、ヘプタングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、レゾルシン、ヒドロキノン等があげられる。多官能性イソシアネートとしては、二官能性あるいはそれ以上の官能性のものを用いることができるが、たとえばトルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネートとトリメチロールプロ

パンとの付加物、さらにデスモジュール[®]、デスモジュールN[®]（ワイエル社商品名）等を用いることができる。

一方、疎水性液体の組成としては、多官能性イソシアネートと有機リン系殺虫剤とが溶解し合う場合は、直接これら二者の混合物を用いることもできるが、相互に溶解性が無い場合、水と混和しにくい有機溶媒の中で多官能性イソシアネート、有機リン系殺虫剤を溶解させ得るものを選んで三者（多官能性イソシアネート、有機リン系殺虫剤、溶媒）の均一混合物を用いることが望ましい。

この目的として用いる有機溶媒としては、たとえば一般的な有機溶媒ではキシレン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム等の塩素化炭化水素類、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、フタル酸ジエチル、酢酸ローブチル等のエステル類等から選択することができる。有機リン系殺虫剤および

多官能性イソシアネートを含む疎水性溶液を懸濁する際の分散剤としては、アラビアガム、アルギン酸ソーダ、ローカストビーンガム、ゼンタンガム等の天然多糖類、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等の半合成多糖類、ポリビニルアルコール等の合成高分子、マグネシウム・アルミニウムシリケート等の鉱物微粉末等を単独または二者以上用いる。

なお、懸濁分散性が弱い場合は公知の界面活性剤を添加することによって懸濁分散性を良くすることができる。マイクロカプセルスラリーの分散安定剤としては、前述の分散剤として列挙した水溶性高分子をそのまま兼用することも可能であるが必要に応じて公知の増粘剤を用いることも有効である。

なお、本発明者らは種々の異なる壁物質を用いた有機リン系殺虫剤含有マイクロカプセルについてその殺虫効力を鋭意検討し、その結果、ポリウレタン系被膜が最も効力的に優れていることを見出すに至ったものであるが、いかに

リウレタン系被膜が他の高分子膜と比べて優れているかの証拠として以下に実験例を示す。

実験例 /

壁物質として表 / に示すような界面重合法で得られるポリアミド、ポリエステル、ポリウレア、ポリウレタン系被膜を用いて、殺虫成分として0,0-ジメチル-0-(3-メチル-4-ニトロフェニル)フォスホロチオエート、0,0-ジメチル-0-(4-シアノフェニル)フォスホロチオエートをそれぞれマイクロカプセル化した。さらにそれらのカプセルについて殺虫効力を比較し、壁物質の違いの効力への影響を調べた。

表 / 壁物質と被膜原料

壁 物 質	被 膜 原 料
ポリアミド系	セバコイルクロライド ヘキサメチレンジアミン
ポリエステル系	セバコイルクロライド エチレングリコール
ポリウレア系	トルエンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物 ヘキサメチレンジアミン
ポリウレタン系	トルエンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物 エチレングリコール

1. マイクロカプセル化方法

1-1 ポリアミド系カプセル

セバコイルクロライド 1.2g をキシレン 5g 中に溶解し、さらに殺虫成分 20g を加え、これを 2 重量部アラビアガム水溶液 100g 中に加えて、常温下で微小滴になるまでパイプロミキサー（京都電子工業株式会社商品名）で数分間攪拌した。次にヘキサメチレンジアミン 1.2g および炭酸ソーダ 2g を含む水溶液 50g を 5 分間で攪拌しながら滴下した後 50℃ の恒温槽中で 2 時間反応させた後、6N HCl で中和し、水を加えて全重量を 200g とすると殺虫成分 10 重量部を含むマイクロカプセルスラリー 200g が得られた。なお、マイクロカプセルの粒径分布の範囲は 5μm ~ 100μm、最多粒径は 50μm であった。

1-2 ポリエステル系カプセル

前記のポリアミド系カプセルの工程中

下した後、60℃ に加熱し 2 時間緩やかに攪拌しながら反応させ、さらに水を加えて全体量を 200g とすると殺虫成分を 10 重量部含むマイクロカプセルスラリー 200g が得られた。なお、マイクロカプセルの粒径分布の範囲は 5μm ~ 100μm、最多粒径は 50μm であった。

1-4 ポリウレタン系カプセル

前記のポリウレタ系カプセルの工程中ヘキサメチレンジアミン 1.2g のかわりにエチレングリコール 1.2g を用いて、同様の操作を行なうと殺虫成分を 10 重量部含むマイクロカプセルスラリー 200g が得られた。なお、マイクロカプセルの粒径分布の範囲は 5μm ~ 100μm、最多粒径は 50μm であった。

2. 効力試験

1 に示した様な操作によつて得られた 0, 0-ジメチル-0-(3-メチル-4-ニトロフェニル)フォスホロチオエート 10

ヘキサメチレンジアミン 1.2g および炭酸ソーダ 2g を含む水溶液 50g のかわりにエチレングリコール 1.2g および炭酸ソーダ 2g を含む水溶液 50g を用いて同様の操作を行なうと殺虫成分 10 重量部を含むマイクロカプセルスラリー 200g が得られた。なお、マイクロカプセルの粒径分布の範囲は 5μm ~ 100μm、最多粒径は 50μm であった。

1-3 ポリウレタ系カプセル

トルエンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物 1.2g をシクロヘキサノン 5g 中に溶解し、さらに殺虫成分 20g を加え、均一な溶液になるまで加温混合し（約 60℃）、これを 2 重量部アラビアガムを含む水溶液 100g 中に加えて、常温下で微小滴になるまでパイプロミキサーで数分間攪拌した。次にヘキサメチレンジアミン 1.2g を含む水溶液 50g を 5 分間で攪拌しながら滴

重量部含有マイクロカプセルスラリーについてはハスモンヨトウ幼虫に対する効力試験を、0, 0-ジメチル-0-(4-シアノフェニル)フォスホロチオエート 10 重量部含有マイクロカプセルスラリーについては、チャバネゴキブリに対する効力試験を以下のとおり行なった。

2-1 0, 0-ジメチル-0-(3-メチル-4-ニトロフェニル)フォスホロチオエート含有マイクロカプセルスラリーの効力試験

供試虫；ハスモンヨトウ 3~4 令幼虫

方法；カプセルスラリーを水で希釈して有効成分含量 1000ppm の散布液を調整し、ターンテーブル上で白菜の幼植物に 30ml/1ポットの割合で散布し、風乾後、ポリカップに葉を切り取って入れ、ハスモンヨトウ幼虫を一群 10 匹として放ち、3 日目の致死率をもとめた。

結 果：ハスモンヨトウ幼虫に対する致死効果（3反復平均）

膜 物 質	致死率(%)
ポリアミド系	80
ポリエステル系	50
ポリウレア系	5
ポリウレタン系	100

ポリウレタン系マイクロカプセルの効力が優れていることが明らかである。

2-2 0,0-ジメチル-0-(4-シアノフェニル)フォスホロチオエート/0重量多含有マイクロカプセルスラリーの効力試験

供試虫：チャバネゴキブリ

方 法：カプセルスラリーを水で希釈して、有効成分含量/重量多とし、 $15\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ のベニヤ板上に 50 ml/m^2 の割合で均一に塗布し、2時間風乾後、チャバネゴ

ポリウレタン膜カプセルの効力が優れていることが明らかである。

なお、さらに上述の如きポリウレタン系被膜を用いたマイクロカプセル化方法によって得られた本発明の組成物が効力面で従来の製剤に比べて有効であることを有効成分として0,0-ジメチル-0-(3-メチル-4-ニトロフェニル)フォスホロチオエートを用いた場合について、チャバネゴキブリに対する効力試験にて例示的に示すことにより明確にすると以下のようになる。

実験例2

後述の実施例1で得られる有効成分濃度10重量多の0,0-ジメチル-0-(3-メチル-4-ニトロフェニル)フォスホロチオエートマイクロカプセルスラリー（本組成物1）の水による10倍希釈液を $15\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ ベニヤ板面上に 50 ml/m^2 の割合で均一に塗布し、2時間風乾後、直径1.3 cm、高さ5 cmの

キブリー群/0匹を2時間強制接触させ、経時的にノックダウン率を観察し、接触時間終了後全供試虫を回収容器に回収し、3日後の致死率を観察した。また経時的ノックダウン率から KT_{50} 値（50%ノックダウン時間）を得た。

同一処理面を用いて処理後2週間後に同様の試験を行ない、 KT_{50} 値および致死率をもとめた。

結 果：チャバネゴキブリに対するノックダウンおよび致死効果（3反復平均）

膜 物 質	薬 量	初 期 効 果		残効（2週間後）	
		KT_{50} (分)	致死率(%)	KT_{50} (分)	致死率(%)
ポリアミド系	500 mg/m^2	120分以上	40	120分以上	40
ポリエステル系	"	120分以上	50	120分以上	30
ポリウレア系	"	120分以上	0	120分以上	0
ポリウレタン系	"	60分	100	80分	100

スタンレスリング（逃亡防止用内面バター帆布）をのせ、その中にチャバネゴキブリ成虫を一群/0匹として放ち、2時間接触により経時的にノックダウン虫数を数え、接触時間終了後全供試虫を回収容器に回収し、水と餌を与え3日後の致死率をもとめた。またその経時的ノックダウン率から KT_{50} （50%ノックダウン時間）値を得た。

同一処理板面を用い、処理後2,4週間後に同様の試験を行ない、 KT_{50} および致死率を求めた。

なお、比較の製剤として0,0-ジメチル-0-(3-メチル-4-ニトロフェニル)フォスホロチオエートの50重量多乳剤を下記の処方に従い調製し、水による50倍希釈液を供試した。

50%乳剤処方		g W/W
0,0-ジメチル-0-(3-メチル-4-ニトロフェニル)フォスホロチオエート有効成分		50
ソルボール 8M-100P (非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との混合物、東洋化学株式会社製)		15
キシレン		残
		100

チャバネゴキブリの KT_{50} 値および致死率(3反復平均)

	KT_{50} (分) - 致死 (%)		
	処理直後	2週間後	4週間後
本組成物I	60分 - 100%	85分 - 100%	120分以上 - 100%
乳 剤	120分以上 - 100%	120分以上 - 50%	120分以上 - 40%

上の表に示すごとく、本組成物は対照薬剤に比較して、処理直後、処理後2, 4週間後のいずれにおいても速効性、残効性ともに明らかに優れた殺虫組成物であることが確認された。

なお、上述のごとき効力面での特長に加えて、本組成物の外観は透明であるので、水和剤のように乾布面を汚染する心配がなく、特に家庭、防疫薬の残留塗布に用いても、居住環境の美観を損なわない利点がある。

またここで特記すべきことは、上述のようにマイクロカプセル化により薬剤の放出を制御し、速効性を付与する場合には、薬剤を含有する内服物質の壁物質に対する適度の透過性および／

または両物質間の適度の相溶性が不可欠であり、マイクロカプセル化殺虫剤として、本組成物のような優れた性能を得るためには、用いる壁物質の種類はもちろんのこと、粒径、壁物質の量も制御する必要があることである。この点、本発明における有機リン系殺虫剤と、ポリウレタン系被膜は非常に好ましい相性を持っているといえることができる。

さらに上述したような効力面以外でのマイクロカプセル化殺虫剤の特長としては、

- 1) 壁物質による遮蔽によって薬剤に紫外線や空気に対する安定性を付与する。
- 2) 臭気や刺激性の強い薬剤、急性毒性の高い薬剤の取扱いを安全かつ容易にする。
- 特に農業用に用いられた場合
- 3) 農作物に対する被害の軽減が期待できる。
- 4) 空中散布の際のドリフトを防止する。

等があげられる。

また、本発明の有機リン系殺虫剤としては、

0, 0-ジメチル-0-(3-メチル-4-ニトロフェニル)フォスホロチオエート、0, 0-ジメチル-0-(4-シアノフェニル)フォスホロチオエート、3-メトキシ-4-ヒ-1, 3, 2-ベンゾジオキサホスホリン-3-スルフィド等があげられるが、むしろこれらの異なる有機リン系殺虫剤間の混合剤を用いることも可能である。

さらに要すればBHT(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)等の安定剤との配合剤にも適用することができる。

次に本発明の実施例を以下に示す。実施例は例示的なものであり、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

アスモジュール[®](バイエル社商品名、多価イソシアネート)1.6gをシクロヘキサノン5g中に溶解し、さらに0, 0-ジメチル-0-(3-メチル-4-ニトロフェニル)フォスホロチオエート40gを加え均一な溶

液になるまで加熱混合し(約60℃)、これを2重量%アラビアガムを乳化分散剤として含む水溶液100g中に加えて常温下で微小滴になるまで、パイプロキサー(京都電子工業株式会社商品名)で数分間攪拌した。次にエチレングリコール0.6gを反応系中に滴下した後60℃の恒温槽中で2時間穏やかに攪拌しながら反応させるとマイクロカプセル化物の分散液が生成した。

これに純水を加えて全体の重量を300gに調整し、さらに4重量%カルボキシメチルセルロース(セロゲンJH[®]、第一工業製薬株式会社商品名)水溶液で3倍希釈して有効成分濃度10重量%の0, 0-ジメチル-0-(3-メチル-4-ニトロフェニル)フォスホロチオエートマイクロカプセルスラリー400gを得た。

なお、マイクロカプセルの粒径分布の範囲は5μm~100μm、最多粒径は60μmであった。

実施例2

デスモジュール[®] (バイエル社商品名、多価イソシアネート) 1.5gをシクロヘキサノン5g中に溶解し、さらに0,0-ジメチル-0-(3-メチル-4-ニトロフェニル)フォスホロチオエート120gを加え均一な溶液になるまで、加熱混合し(約60℃)、これを5重量%アラビアガムを乳化分散剤として含む水溶液200g中に加えて、常温下で微小滴になるまで、T.K.ホモミクサー[®] (特殊機化工業株式会社商品名)を用いて、回転数2000rpmで5分間攪拌した。次にエチレングリコール3.5gを反応系中に滴下した後、60℃の恒温槽中で2時間緩やかに攪拌しながら反応させると、マイクロカプセル化物の分散液が生成した。

これに4重量%アルギン酸ソーダ水溶液50gを加え、さらに純水を加え混合することによって全体重量を400gにすると、30重量%の0,0-ジメチル-0-(3-メチル-4-

ニトロフェニル)フォスホロチオエートマイクロカプセルスラリー(本組成物Ⅱ)が得られた。

なお、マイクロカプセルの粒径分布の範囲は5μ~110μ、最多粒径は50μであった。

実施例3

実施例1の0,0-ジメチル-0-(3-メチル-4-ニトロフェニル)フォスホロチオエート40gのかわりに0,0-ジメチル-0-(4-シアノフェニル)フォスホロチオエートおよびユーメトキシ-4H-1,3,5-ベンゾジオキサホスホリン-ユースルフィド各々40gを用いて同様の操作を行ない、有効成分濃度10重量%の0,0-ジメチル-0-(4-シアノフェニル)フォスホロチオエートマイクロカプセルスラリー(本組成物Ⅲ)およびユーメトキシ-4H-1,3,5-ベンゾジオキサホスホリン-ユースルフィドマイクロカプセルスラリー(本組成物Ⅳ)の各々400gを得た。

実施例4

実施例1のデスモジュール[®] 1.6gのかわりにトルエンジイソシアネート1gを、エチレングリコール0.6gのかわりにヒドロキノン1.2gを用いて同様の操作を行ない、有効成分濃度10重量%の0,0-ジメチル-0-(3-メチル-4-ニトロフェニル)フォスホロチオエートマイクロカプセルスラリー400gを得た。

実施例5

実施例1の0,0-ジメチル-0-(3-メチル-4-ニトロフェニル)フォスホロチオエート40gを20gとし、デスモジュール[®] 1.6gのかわりにトルエンジイソシアネート1.5gを用いて同様の操作を行ない、有効成分濃度5重量%の0,0-ジメチル-0-(3-メチル-4-ニトロフェニル)フォスホロチオエートマイクロカプセルスラリー400gを得た。

実施例6

実施例3で得られた有効成分濃度10重量%の本組成物Ⅲについて前述の実験例2と同様な方法で効力評価を行なった。なお比較製剤として0,0-ジメチル-0-(4-シアノフェニル)フォスホロチオエートの50重量%乳剤を下記の処方に従い調製し、水による50倍希釈液も供試した。

50%乳剤処方

	%W/W
0,0-ジメチル-0-(4-シアノフェニル)フォスホロチオエート有効成分	50
ソルボール SM-100P (非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との混合物、東邦化学株式会社商品名)	15
キシレン	残
	100

チャバネゴキブリの KT_{50} および致死率
(3反復平均)

	KT_{50} (分) - 致死率 %		
	処理直後	2週間後	4週間後
本組成物Ⅱ	50分-100%	90分-100%	120分以上-100%
乳 剤	90分-100%	120分以上-80%	120分以上-70%

本組成物Ⅱは乳剤と比べて優れた効力を示した。

実施例7

実施例3で得られた有効成分濃度10重量%の本組成物Ⅳの水による400倍希釈液(有効成分濃度250 ppm)500ccをダリヤ式噴霧機で4寸葉焼鉢植白菜幼植物25ポットに散布し、風乾し、15~25℃のハウス内で管理した。

所定日に白菜葉をポリカップに入れ、ナミヨトウ4令幼虫10頭を放し48時間後の死亡率を求めた。

アカイエカ成虫の致死率(3反復平均)

効力テスト日	致死率(%)
処理当日	100
2週間後	100
4 "	100
10 "	100

優れた残効性が認められた。

ナミヨトウ致死率(5反復平均)

効力テスト日	致死率(%)
散布当日	100
散布後6日	100
散布後10日	100
散布後15日	100

優れた残効性が認められた。

実施例8

実施例2で得られた有効成分濃度30重量%の本組成物Ⅱの水による30倍希釈液をベニヤ板15×3.2cmに50ml/m²の割合で均一に塗布し、2時間風乾後、薬剤処理した面を内側に処理板三枚を組み合わせ、3角柱状とし一端をネットで被覆、他端よりアカイエカ成虫(雌)20頭を吹き入れ、30分間強制的に処理面と接触させ、ポリカップに回収することにより1日後致死率を観察した。同一処理面を用い処理後2, 4, 10週間後に同様な試験を行ない致死率を観察した。